

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-55323

(43) 公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B	5/66			
	5/72			
	5/84	B 7303-5D		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-189324

(22) 出願日 平成6年(1994)8月11日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 吉田 修

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株式会社情報科学研究所内

(72) 発明者 北折 典之

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株式会社情報科学研究所内

(72) 発明者 水野谷 博英

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株式会社情報科学研究所内

(74) 代理人 弁理士 宇高 克己

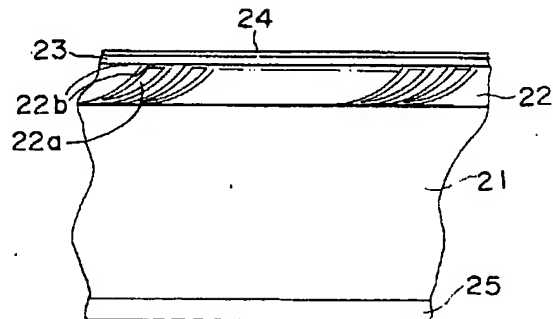
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 電磁変換特性に優れ、かつ、耐久性に富む磁気記録媒体を提供することである。

【構成】 支持体上に金属薄膜型の磁性膜が、その上に保護膜が設けられてなる磁気記録媒体であって、前記金属薄膜型の磁性膜と保護膜との間にある酸化膜を5nm以下に構成してなる磁気記録媒体。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に金属薄膜型の磁性膜が、その上に保護膜が設けられてなる磁気記録媒体であって、前記金属薄膜型の磁性膜と保護膜との間にある酸化膜を5 nm以下に構成してなることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 金属薄膜型の磁性膜はO成分を持つことを特徴とする請求項1の磁気記録媒体。

【請求項3】 支持体上に酸化性ガスを供給しながら金属磁性粒子を堆積させる金属磁性膜成膜工程と、この金属磁性膜成膜工程で成膜された金属磁性膜の表層部における酸化膜を除去する酸化膜除去工程と、この酸化膜除去工程の後で保護膜を設ける保護膜成膜工程とを具備することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁気記録媒体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【発明の背景】磁気テープ等の磁気記録媒体には、非磁性支持体であるフィルム上に磁性粉や潤滑剤をバインダと共に溶剤中に分散させた磁性塗料を塗布してなる塗布型のものと、バインダを用いず、金属磁性粒子をフィルム上に堆積させてなる金属薄膜型のものとがある。

【0003】これらの中、金属薄膜型の磁気記録媒体は、磁性層にバインダを含まないことから、磁性材料の充填密度が高く、高密度記録に適したものであると言われている。そして、このような金属薄膜型の磁気記録媒体は、図3に示されるような斜め蒸着装置により得られているのが一般的である。尚、図3中、1はポリエチレンテレフタレート（PET）等の非磁性の支持体、2aは供給側ロール、2bは巻取側ロールであって、この間を支持体1は走行するよう構成されている。3は冷却キャンロール、4は遮蔽板、5はルツボ、6は磁性金属、7は電子銃、8は真空容器、9は冷却キャンロール3に案内されている支持体1に蒸着した膜に向けて酸素を照射するガス供給ノズルである。そして、成膜に際しては磁気特性の向上を目的にガス供給ノズル9から酸素ガスが供給されているので、得られた磁気記録媒体は図5のように構成されている。すなわち、金属磁性膜の表面部分には非磁性の酸化物からなる層が形成されている。

尚、図5中、31はPETフィルム、32は酸素ガスを導入しながら斜め蒸着法により構成された厚さが200 nmの金属磁性膜、32aは金属磁性膜32表層部の酸化膜、33はダイヤモンドライクカーボン膜（保護膜）、34は潤滑剤膜、35はバックコート膜である。

【0004】このような磁気記録媒体は、金属磁性膜32の成膜に際して酸素が照射されていることから、保磁力などの磁気特性の向上が図られている。

【0005】

2

【発明の開示】ところで、本発明者の研究によれば、磁気特性の向上は金属磁性膜32表層部分の酸化膜の有無にあまり因らないことが判って来た。すなわち、図5に示した如く、酸化膜はダイヤモンドライクカーボン膜33の側だけではなく、磁気カラムの側方部分にもあり、この後者の酸化膜によって磁気特性は十分に向上していることが判って来た。そして、金属磁性膜32表層部の酸化膜32aはなくても良いことが判ったのみではなく、存在しない方がベターな結果をもたらすであろうとの啓示が得られるに至った。つまり、磁気特性の向上を図る為に酸化性雰囲気中で成膜された金属磁性膜32表層部の酸化膜32aの厚さは10 nm以上にもなり、この為金属磁性膜32と磁気ヘッドとのスペーシングロスが大きくなり、好ましくないことが判って来た。特に、耐久性の向上を目的として、金属磁性膜32上にダイヤモンドライクカーボン膜が設けられる場合には、金属磁性膜32表層部の酸化膜32aは不要であると言っても良いほどであることが判って来た。

【0006】このような知見を基にして本発明が達成されたものであり、本発明の目的は、電磁変換特性に優れ、かつ、耐久性に富む磁気記録媒体を提供することである。この本発明の目的は、支持体上に金属薄膜型の磁性膜が、その上に保護膜が設けられてなる磁気記録媒体であって、前記金属薄膜型の磁性膜と保護膜との間にある酸化膜を5 nm以下に構成してなることを特徴とする磁気記録媒体によって達成される。

【0007】尚、この磁気記録媒体の金属薄膜型の磁性膜にはO成分が含まれている。これによって、磁気特性が向上している。又、支持体上に酸化性ガスを供給しながら金属磁性粒子を堆積させる金属磁性膜成膜工程と、この金属磁性膜成膜工程で成膜された金属磁性膜の表層部における酸化膜を除去する酸化膜除去工程と、この酸化膜除去工程の後で保護膜を設ける保護膜成膜工程とを具備することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法によって達成される。

【0008】本発明は、例えばPET等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリプロピレン等のオレフィン系の樹脂、セルロース系の樹脂、塩化ビニル系の樹脂といった高分子材料、ガラスやセラミック等の無機系材料、アルミニウム合金などの金属材料からなる支持体上に金属薄膜型の磁性膜が設けられたものである。尚、金属薄膜型の磁性膜は、例えば図3のような斜め蒸着装置を用いた蒸着法、直流スパッタ法、交流スパッタ法、高周波スパッタ法、直流マグネトロンスパッタ法、高周波マグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法と言った乾式メッキ手段により形成される。そして、金属薄膜型の磁性膜を成膜するに際して、例えば酸素ガスが導入される。これにより磁気特性が向上する。金属薄膜型の磁性膜を構成する材料としては、例えばFe、Co、Ni等の金属

の他に、Co-Ni合金、Co-Pt合金、Co-Ni-Pt合金、Fe-Co合金、Fe-Ni合金、Fe-Co-Ni合金、Fe-Co-B合金、Co-Ni-Fe-B合金、Co-Cr合金、あるいはこれらにAl等の金属を含有させたもの等が用いられる。この他にも適宜なものを用いることが出来る。

【0009】本発明においては、磁気特性の向上を目的として金属磁性膜は酸化性ガス雰囲気下で成膜されることから、上述の如く、金属磁性膜の表層側には酸化膜が厚く形成される。しかしながら、この厚い酸化膜は、カーボン膜のような硬質の保護膜を特別に設ける場合には不要であることから、除去される。除去量は、生じている酸化膜の厚さによっても異なるが、残存する酸化膜の厚さが約5nm以下、好ましくは4nm以下、更に好ましくは3nm以下となるようにエッチングにより除去する。勿論、酸化膜の厚さが0であっても良い。尚、酸化膜は、この位置から酸化膜と明確に規定されるものではなく、図2にオージェスペクトルを示す如く、徐々に移行変わって行くことから、酸素濃度変化率がほぼ一定になる部分より表面側を酸化膜とする。従って、図2に示されるオージェスペクトルを参照すれば、Time/secが約1000の値より0の側が酸化膜と考える。よって、図2に示されるオージェスペクトルの場合には、Time/secが約1000より表面側における酸化膜の厚さを0~5nmとするものである。

【0010】金属磁性膜表層部分の酸化膜を除去する手段としては各種の手段が挙げられる。その一例としては、図4に示されるようなプラズマCVD装置などのプラズマエッチングが用いられる。その他にも、カウフマン型イオン銃やECR型イオン銃なども用いられる。金属磁性膜表層部分の酸化膜を除去した後、保護膜が設けられる。この保護膜としては、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボン、ガラスライクカーボン等に代表される硬質炭素薄膜などからなり、酸化膜よりも硬質なものが挙げられる。このような保護膜を設ける手段としては、一般的にはケミカルベーパーデポジション(CVD)の手段が採用される。尚、この保護膜の厚さは、構成される膜質によっても相違するが、大体3~20nm程度である。

【0011】保護膜の上には潤滑剤が設けられる。潤滑剤は、これを含む溶液を塗布することによって構成される。潤滑剤層の厚さは10~200Åであることが好ましい。特に、好ましいのは20~50Åである。用いられる潤滑剤はパーフロオロポリエーテル、例えば-(C(R)F-CF₂-O)_p- (但し、RはF、CF₃、CH₃などの基)、特にHOOC-CF₂(O-C₂F₄)_p(OCF₂)_q-OCF₂-COOH、F-(CF₂CF₂CF₂O)_n-CF₂CF₂COOHといったようなカルボキシル基変性パーフロオロポリエーテル、HOCH₂-CF₂(O-C₂F₄)_p(OCF₂)_q-OCF₂-CH₂OH、HO-(C₂H₄-O)_a-CH₂-(O-C₂F₄)_p(OCF₂)_q-OCH₂-(OCH₂CH₂)_n-OH、F-(CF₂CF₂CF

2O)_n-CF₂CF₂CH₂OHといったようなアルコール変性パーフロオロポリエーテル、パーフロオロステアリン酸、パーフロオロミリスチン酸、パーフロオロオクタン酸、パーフロオロアラギン酸などが挙げられる。

【0012】又、磁性膜と反対側の支持体面上にはバックコート層が設けられる。このバックコート層は、Al等の金属薄膜タイプのもので良い。又、カーボンブラック及びバインダ樹脂を含有する塗料を塗布したタイプのもので良い。そして、上記のように構成させた磁気記録媒体は、磁気特性の向上を図る為に導入された酸化膜の不要な部分を除去したので、スペーシングロスを少なく出来、再生出力が大きなものとなった。

【0013】以下、具体的な実施例を挙げて本発明を説明する。

【0014】

【実施例】図1は、本発明に係る磁気記録媒体の概略断面図である。先ず、前述の図3に示されるような斜め蒸着装置Aにより支持体上にCo系(Co-Ni(90at%-10at%))の金属磁性膜を設ける。すなわち、図1に示される如く、6μm厚のPETフィルム21上に160nm厚の金属磁性膜22が斜め蒸着手段により設けられる。

【0015】尚、この金属磁性膜22を形成するに際して、図3に示される斜め蒸着装置におけるガス供給ノズル9から酸素ガスが55sccmの割合で蒸着部めがけて吹き付けられている。従って、この成膜直後にあっては、金属磁性膜22を構成する磁気カラム22aの表面は10nm以上の厚さの酸化膜22bで覆われている。

【0016】この金属磁性膜22が設けられた原反を、図4に示されるプラズマエッチング装置BとプラズマCVD装置Cが併設された装置の供給側ロール11aと巻取側ロール11bとの間に懸架する。そして、冷却キャンロール12に沿って走行する原反に対して、プラズマエッチング装置Bにより、金属磁性膜22を構成する磁気カラム22aの表面側における酸化膜22bを半分以上除去する。すなわち、酸化膜22bを2nm程度にした。

【0017】この後、プラズマCVD装置Cにより金属磁性膜22(残存する酸化膜22b)の表面にダイヤモンドライクカーボン膜23を6nm厚さ設ける。尚、図4中、13は電磁石である。この後、ダイ塗工法によりパーフロオロポリエーテル(モンテカチーニ社のFOMBLIN Z DOL)の0.05wt%溶液(溶剤はフッ素系の不活性液体(モンテカチーニ社のSV110))を乾燥後の厚さが20Åとなるよう塗布し、この後室温下において乾燥させ、潤滑剤層24を構成した。

【0018】尚、25は厚さ0.5μmのバックコート層である。

〔比較例1〕実施例1において、プラズマエッチング装置Bを作動させず、磁気カラム22aの表面側における

5

酸化膜22bを全く除去しなかった他は同様に行った。従って、保護膜は、酸化膜とダイヤモンドライクカーボン膜との積層タイプのものであるから、実施例1のものよりも厚い。尚、酸化膜厚+ダイヤモンドライクカーボン膜厚=16nmである。

【0019】〔比較例2〕実施例1において、プラズマエッチング装置B及びプラズマCVD装置Cを作動させず、磁気カラム22aの表面側における酸化膜22bはそのままにし、この酸化膜の上に潤滑剤層を構成した。*

表-1

	C/N	出力	耐久性
実施例1	2.3dB	2.0dB	0.2dB
比較例1	0.0dB	0.0dB	0.1dB
比較例2	2.0dB	2.0dB	磁性層が削れ、測定不能

*C/N及び出力は、比較例1を基準とした値で表示

*C/Nは、7MHzのキャリアに対し、1MHz低い6MHzでのノイズとの比で表示

これによれば、本発明になる磁気記録媒体の電磁変換特性は、スペーシングロスが少ないことから良いものとなっており、又、耐久性にも富むことが判る。

【0022】これに対して、比較例1のものは、金属磁性膜22上に残存する酸化膜22bの厚さが厚く、それだけ電磁変換特性が良くない。又、比較例2のものは、電磁変換特性については悪くないものの、耐久性が劣っている。

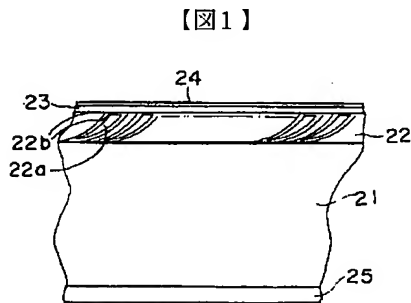
【0023】

【効果】本発明によれば、電磁変換特性に優れ、耐久性に優れたものが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る磁気記録媒体の概略図

※30



【図1】

6

*従って、保護膜は、酸化膜のみであるから、比較例1のものよりも薄い。尚、酸化膜厚は10nmである。

【0020】〔特性〕上記各例の磁気テープを8mm幅にスリットし、市販の8mmVTRの改造機に装着し、7MHzのC/N及び出力特性を調べたので、その結果を表-1に示す。又、スチル再生を行い、耐久性を調べた。耐久性は、10時間のスチル再生を行い、出力低下(各々、最初の出力を0dB)をdBでもって示した。

【0021】

※【図2】オージェスペクトルのグラフ

【図3】斜め蒸着装置の概略図

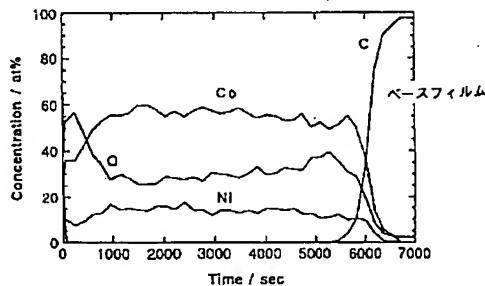
20 【図4】プラズマエッチング兼プラズマCVD装置

【図5】従来の磁気記録媒体の概略図

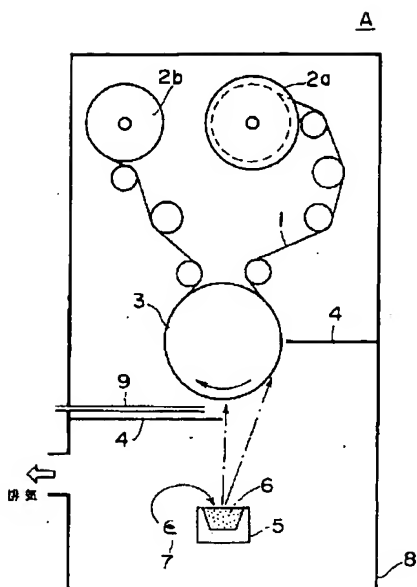
【符号の説明】

- 21 PETフィルム
- 22 金属磁性膜
- 22a 磁気カラム
- 22b 酸化膜
- 23 ダイヤモンドライクカーボン膜
- 24 潤滑剤層
- 25 バックコート層

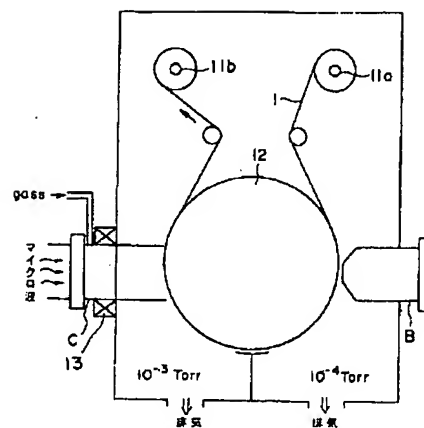
【図2】



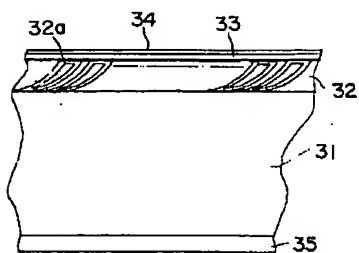
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 若林 繁美
栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株
式会社情報科学研究所内

(72)発明者 志賀 章
栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株
式会社情報科学研究所内